

УДК 543.544

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ) НА МИКРОКОЛОНОЧНЫХ ХРОМАТОГРАФАХ СЕРИИ «МИЛИХРОМ»

*С.Н.Сычев, В.А.Гаврилина, С.А.Юрова, А.Н.Бутырин
Орловский государственный технический университет*

Поступила в редакцию 8 августа 2002 г.

Разработан экспресс-метод определения фальсификации бензинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографах серии «Милихром» с многоволновым ультрафиолетовым детектором. Сущность метода заключается в получении многоволновых хроматограмм содержащихся в бензинах высокооктановых ароматических добавок и сравнении полученных хроматограмм с хроматограммами бензинов, октановые числа которых определены моторным методом.

Сычев Сергей Николаевич - профессор кафедры химии Орловского государственного технического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз; теория, практика и конструирование в области высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Автор около 60 научных и научно-технических работ, двух монографий по теории и практике ВЭЖХ.

Гаврилина Вера Александровна - старший преподаватель кафедры химии Орловского государственного технического университета, кандидат технических наук.

Область научных интересов: физико-химические методы анализа растворов.

Автор около 30 научных и научно-технических работ, соавтор одной монографии по практике применения ВЭЖХ.

Юрова Светлана Анатольевна - аспирант Орловского государственного технического университета.

Бутырин Александр Николаевич - студент Орловского государственного технического университета.

Применение фальсифицированных нефтепродуктов в России приносит большой экономический ущерб в масштабах всей страны, поэтому неудивителен все возрастающий в последнее время интерес к разработке экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов. Существующие официальные (по ГОСТам) методы контроля качества нефтепродуктов (включая моторные испытания) весьма трудоемки, длительны, не дают возможности проконтролировать содержание каждого бензовоза и емкости на АЗС и часто не выявляют причину ухудшения качества углеводородного сырья. Задача оперативного контроля может быть частично решена при использовании метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и жидкостных микроколоночных хроматографов серии «Милихром» [1].

Экспериментальная часть

Хроматографический эксперимент проводился на хроматографах «Милихром-5-3» со сканирующим УФ-детектором и «Милихром-5-7» с флуориметрическим детектором.

Условия хроматографирования бензинов:

- 1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16 % углерода) или Сепароном С18;
- 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении

60:40 по объему при использовании Диасорба С16 или 65:35 при использовании Сепарона С18;

- 3) расход элюента 150 мкл/мин;
- 4) длины волн 210, 220, 230 и 254 нм;
- 5) объем пробы 6 мкл;
- 6) проба : 200 мкл бензина, растворенного в 25 мл ацетонитрила;
- 7) температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Условия хроматографирования дизельного топлива:

- 1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16% углерода) или Сепароном С18;
- 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении 80:20 по объему;
- 3) расход элюента 150 мкл/мин.;
- 4) длины волн 210, 220, 230 и 254 нм;
- 5) объем пробы 6 мкл;
- 6) проба : 200 мкл дизельного топлива, растворенного в 25 мл смеси «ацетонитрил – хлороформ» в соотношении 80:20 по объему;
- 7) температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Основные допущения и приемы в оперативном контроле бензинов

При разработке методов оперативного контроля бензинов учитывались особенности хроматографов серии «Милихром», использовались следующие допущения и приемы:

1) хроматографы серии «Милихром» имеют детекторы: «Милихром-5-3» - спектрофотометрический УФ-детектор, «Милихром-5-7» - флуориметрический детектор. Это означает, что непосредственно предельные углеводороды, составляющие основную часть нефтепродуктов, определить с помощью указанных хроматографов нельзя – предельные углеводороды не детектируются ни спектрофотометрическими, ни флуориметрическими детекторами. Одним из немногих способов получения набора индивидуальных характеристик с помощью хроматографа со сканирующим УФ-детектором является получение многоволновых хроматограмм присадок, обеспечивающих необходимое октановое число. Присадки содержат соединения, поглощающие УФ-излучение, и хорошо видны на хроматографе с УФ-детектором (рис. 1);

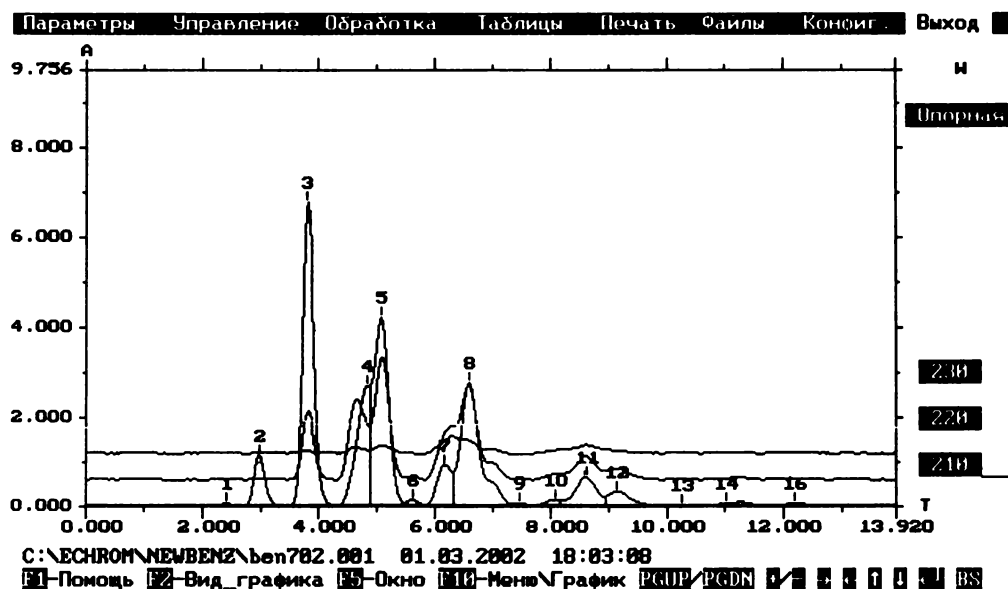


Рис.1. Хроматограмма бензина АИ-92 производства Московского НПЗ. Хроматограф «Милихром-5-3»; объем пробы - 6 мкл (0,2 мл бензина растворены в 25 мл ацетонитрила); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80х2, заполнена Сепароном С18; элюент «ацетонитрил-вода» 65:35 по объему; расход 150 мкл/мин. 2 – бензол; 3-толуол; 4 – о-ксилол; 5 – м-, п-ксилолы

2) предполагается, что в силу особенностей технологии и используемого сырья, каждый нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) имеет свои добавки для повышения октанового числа;

3) предполагается, что различия в октановом числе могут быть связаны в том числе и с раз-

личным содержанием высокооктановых добавок в бензинах.

Зависимость октанового числа бензина от площадей пиков компонентов высокооктановых добавок

В случае использования НПЗ одной и той же

высокооктановой добавки, как правило, наблюдается хорошая корреляция между площадью пика толуола (S_T) или площадью пика м- и п- ксилолов (S_K) и октановым числом бензина, определенным моторным способом (коэффициенты корреляции R_{xy} изменяются в диапазоне от 0,995 до 1,00).

В случае применения в бензинах разных высокооктановых добавок (сходство или различие добавок определяется по величине S_T/S_K), наблюдается удовлетворительная корреляция октанового числа с S_T ($R_{xy} = 0,970 - 0,980$) и отличная корреляция октанового числа с S_K (табл. 1, рис. 2).

Таблица 1

Величины S_T , S_K и S_T/S_K для разных бензинов производства Рязанского НПЗ на длине волны 210 нм

Марка бензина	Октановое число по моторному методу (ОЧ)	S_T	S_K	S_T/S_K
Аи-80	79,8	122,3	92,3	1,32
Аи-92	92,1	239,3	177,6	1,35
Аи-95	97,7	318,3	220,2	1,45

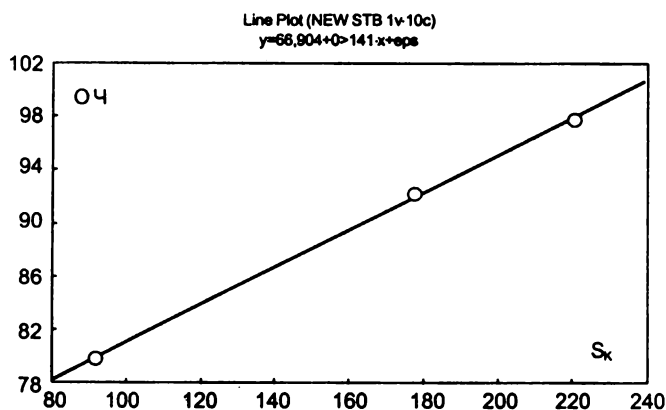


Рис. 2. Корреляция октанового числа и площади пиков м-, п- ксилольной фракции S_K по данным табл. 1. $R_{xy} = 0,99994$

Представленные зависимости могут быть использованы при обнаружении разбавления бензинов Аи-95 и Аи-92 бензином Аи-80 или любым другим нефтепродуктом.

Качество бензина и вид хроматограммы

При соответствии бензинов ГОСТу по результатам стандартных, включая моторные, испытаний важное значение имеет соотношение S_T/S_K и отсутствие на хроматограмме дополнительных пиков. Так, например, обычные бензины рязанского НПЗ имеют соотношение S_T/S_K в диапазоне 1,25 – 1,5 на длине волны 210 нм (табл. 2).

Автомобильные испытания бензинов с раз-

личным соотношением S_T/S_K показали, что расход бензина связан с соотношением S_T/S_K : чем меньше соотношение S_T/S_K , тем меньше расход бензина при прочих равных условиях.

Таблица 2

Бензины различных партий рязанского и московского НПЗ и соотношение S_T/S_K на длине волны 210 нм

Номер образца	Марка бензина	S_T/S_K
1*	Аи-92	1,39
2*	Аи-92	1,39
3*	Аи-92	1,36
4*	Аи-92	1,28
5*	Аи-95	1,27
6*	Аи-95	1,44
7*	Аи-95	1,31
8*	Аи-95	1,27
9*	Аи-95	1,26
10*	Аи-95	1,32
11**	Аи-92	0,800
12***	Аи-92	0,832

* Обычные бензины рязанского НПЗ.

** Бензин рязанского НПЗ, полученный по новой технологии.

*** Бензин московского НПЗ.

Соотношение S_T/S_K является важной характеристикой при определении фальсификации или нарушении технологии изготовления бензина. На рис. 3 представлена хроматограмма бензина Аи-80, на качество которого у автомобилистов было много нареканий.

Анализ бензина гостированными, включая моторные, методами показал, что представленный бензин по нижнему пределу соответствует ГОСТу на бензин Аи-80. Тем не менее, жалобы на этот бензин продолжались. При анализе бензина на хроматографе "Милихром-5-3" выяснилось, что соотношение S_T/S_K на длине волны 210 нм составляет величину 2,0 (!), что не соответствует никаким высокооктановым добавкам. С другой стороны, концентрация стабилизирующей добавки оказалась выше нормы почти в 10 раз.

По времени выхода и способности стабилизатора к флуоресценции можно предположить, что стабилизатор – полярное полиядерное вещество, способное к образованию пленок при больших концентрациях. Таким образом, несмотря на соответствие бензина требованиям ГОСТа, представленный образец не соответствует обычным бензинам Аи-80.

Интересно отметить, что кроме стабилизатора в бензинах не было обнаружено ни одного вещества, имеющего собственную флуоресценцию.

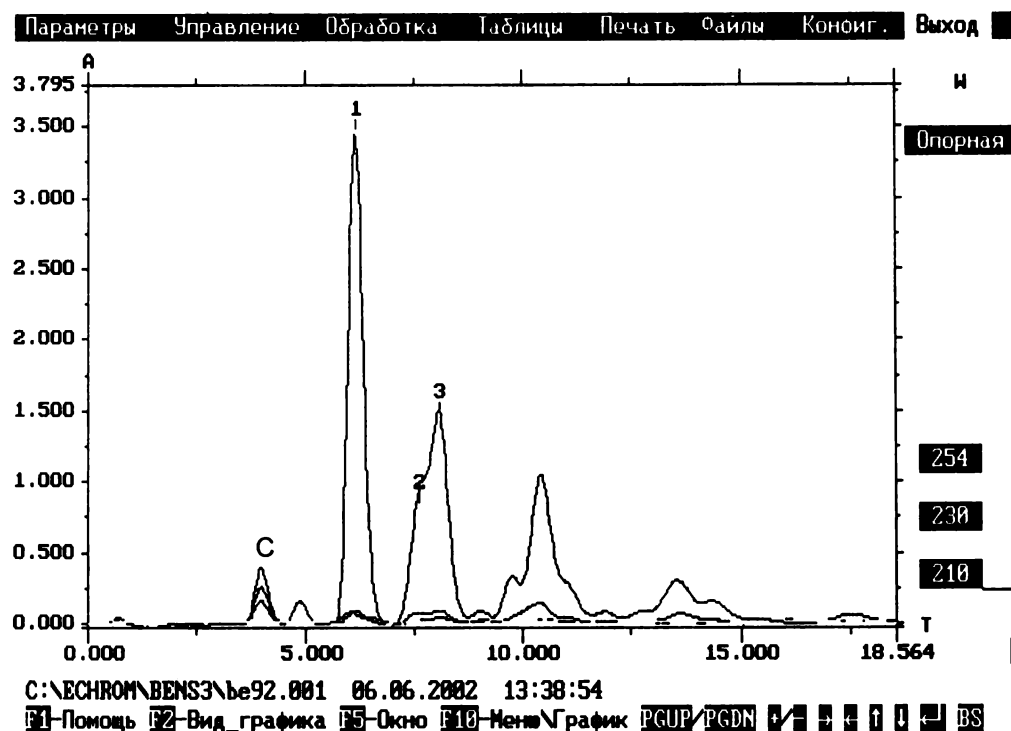


Рис.3. Хроматограмма бензина Аи-80 с аномальным соотношением S_T/S_K и высоким содержанием стабилизатора С: С – стабилизатор; 1 – толуол; 2 – о-ксилол; 3 – м-,п- ксилол

На рис.4 представлена типичная хроматограмма фальсифицированного бензина Аи-92. Бензин фальсифицирован по двум основным

пикам: 2 и 3. У пиков наблюдаются аномально высокие значения спектральных отношений при частотах 254 и 210 нм. Данные приведены в табл.3.

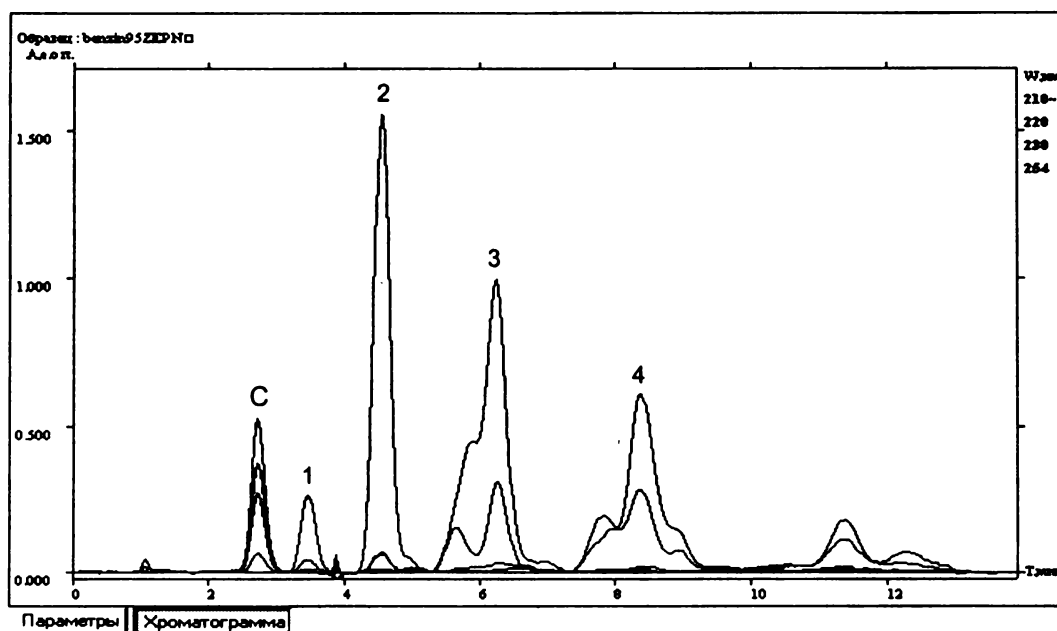


Рис.4. Фальсифицированный бензин Аи-92.:С – стабилизатор; 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – о-ксилол; 4 – м-,п- ксилолы

Разбавление бензина дизельным топливом не было нами обнаружено ни разу, хотя такая фальсификация обнаруживается наличием до-

полнительных хроматографических пиков со специфическими спектральными отношениями (рис.5).

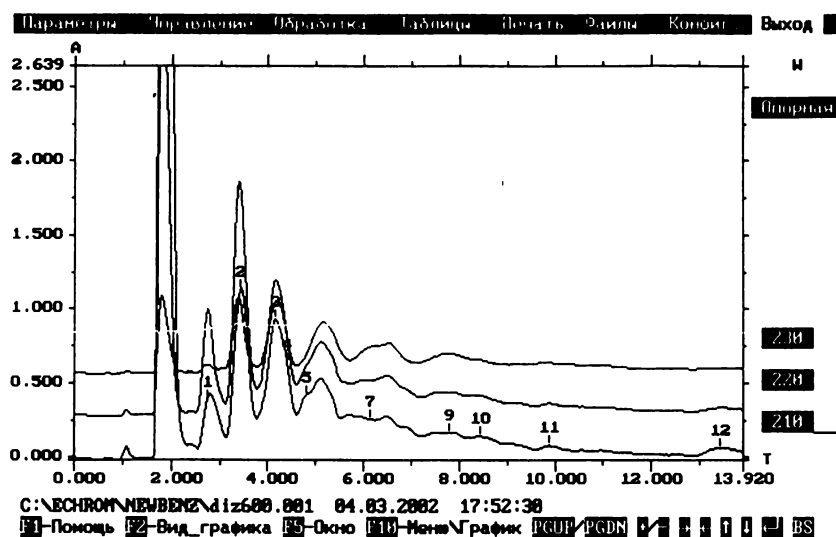


Рис.5. Хроматограмма зимнего дизельного топлива. Объем пробы - 6 мкл (0,2 мл дизельного топлива растворены в 25 мл раствора «ацетонитрил-хлороформ» 80:20); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Сепароном C18; элюент «ацетонитрил-вода» 80:20 по объему; расход 150 мкл/мин

Метрологические характеристики методики

Основными хроматографическими характеристиками, по которым производится сравнение бензинов, являются: времена удерживания пиков, площади пиков и соотношение высот и площадей на длине волны 210 нм.

Таблица 3

Спектральные отношения пробы фальсифицированного бензина АИ-92

Номер пика	Спектральное отношение 254/210 нм	Нормальные спектральные отношения
2	0,516	0,032
3	0,559	0,033

Определение указанных параметров проводилось по формуле

$$X = \bar{X} \pm S \cdot t (St) / \sqrt{n} , \quad (1)$$

где \bar{X} – среднее значение параметра X; S – средняя квадратическая дисперсия; t (St) – коэффициент Стьюдента для P=0,95; n - число измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ.

* * * * *

Погрешность определения d параметра X определялась по формуле

$$\delta = 100\% \cdot (S \cdot t (St) / \sqrt{n}) / \bar{X} . \quad (2)$$

Погрешности определения хроматографических параметров приведены в табл.4.

Таблица 4

Погрешность определения хроматографических параметров

Хроматографический параметр	Погрешность определения δ , %
Время удерживания t_R	1,30
Высоты пиков h	1,97
Площади пиков	1,14
Соотношение площадей пиков	0,26

Выводы

1. Разработан экспрессный метод определения фальсификации нефтепродуктов методом ВЭЖХ.

2. Метод реализован на жидкостных хроматографах серии «Милихром» производства орловского ЗАО «Научприбор».

THE EXPRESS-METHOD OF THE DEFINITION THE GASOLINE'S FALSIFICATION BY USING HPLC
S.N.Sychev, V.A.Gavrilina, S.A.Jurova, A.N.Butirin

The Express-method of definition of falcification of gasolines by using HPLC on chromatographes series "Milichrom" with the multiwave ultra-violet detection is developed. The essence of a method consist in reception multiwave chromatogrammes contained in gasolines aromatic additives and comparison received chromatogrammes with chromatogrammes, which octane's numbers are determined by a motor method.